

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-214715
(43)Date of publication of application : 27.08.1990

(51)Int.Cl. C08G 18/10
C08G 18/48

(21)Application number : 01-036605 (71)Applicant : M D KASEI KK
(22)Date of filing : 16.02.1989 (72)Inventor : YAMAGUCHI SHIGERU
KATANO HIROAKI

(54) PRODUCTION AND MOLDED PRODUCT OF HIGH MOLECULAR WEIGHT THERMOPLASTIC URETHANE ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject elastomer having a shape-recovering characteristic by reacting a polyol component comprising a polyalkylene oxide adduct and a diol with an isocyanate component such as diphenylmethane diisocyanate under a specific condition.

CONSTITUTION: When a polyol component comprising 50–99.5wt.% of a polyalkylene oxide adduct having a functional group number of 2–3 and a mol.wt. of 300–1200 and 0.5–50wt.% of a diol having a mol.wt. of 62–400 is reacted with an isocyanate component comprising one or more of diphenylmethane diisocyanate, tolylene diisocyanate and modified products thereof in an NCO/OH ratio of 0.9–1.3 (equivalent ratio), ≥70wt.%, preferably all amount, of the adduct is first reacted with the isocyanate component and subsequently the prepared polyol-modified isocyanate is reacted with the remaining adduct and the diol to provide the objective elastomer having a glass transition temperature of –30 to 80° C and suitable for tools, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-214715

⑤Int.Cl.³C 08 G 18/10
18/48

識別記号

NFT
NDZ

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

③公開 平成2年(1990)8月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

④発明の名称 高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体

②特 願 平1-36605

②出 願 平1(1989)2月16日

⑦発明者 山 口 茂 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 エム・ディー化成
株式会社研究所内

⑦発明者 片 野 弘 章 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 エム・ディー化成
株式会社研究所内

⑦出願人 エム・ディー化成株式
会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

⑦代理 人 弁理士 重 野 剛

明細書

1. 発明の名称

高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの
製造方法及び高分子熱可塑性ウレタン
エラストマー成形体

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオール成分として官能基数2~3、
分子量300~1200のポリアルキレンオキ
シド付加物50~99.5重量%、及び分子量
62~400のジオール0.5~50重量%を用
い、イソシアネート成分としてジフェニルメタン
ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及
びこれらの変性物よりなる群から選ばれた少なく
とも1種を用いて、NCO/OH当量比0.9~
1.3で、プレポリマー法にて反応させることに
よりウレタンエラストマーを製造するにあたり、
まずイソシアネート成分に前記ポarialキレンオ
キシド付加物の少なくとも70重量%を反応させ、
次いで得られたポリオール変性イソシアネー
トに、残余のポarialキレンオキシド付加物と前

記ジオールを反応させることを特徴とするガラス
転移点を-30~+80℃の間に有する高分子熱
可塑性ウレタンエラストマーの製造方法。

(2) 請求項第1項記載の製造法より得られ
る、形状回復特性を有する高分子熱可塑性ウレタ
ンエラストマー成形体。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は高分子熱可塑性ウレタンエラストマー
の製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラスト
マー成形体に係り、特にガラス転移点の前後で形
状回復特性を有する高分子ウレタンエラストマー
であって、常温を含む広い温度範囲内に任意にガ
ラス転移点を設定することができ、かつ、射出成
形可能な熱可塑性を有する高特性ウレタンエラス
トマーを製造する方法及びこの方法により得られ
る形状回復特性を有する高分子熱可塑性ウレタン
エラストマー成形体に関する。

【従来の技術】

従来、形状回復特性を有する高分子体としては

ポリノルボルキン、ステレン-ブタジエン共重合体、トランスポリイソブレン等が広く知られている。これらのうち、ポリノルボルキンの形状回復温度は35℃で固定していること及び分子量が300万以上と大きいため单体では射出成形が不可能なこと等の理由で、その用途が限定されている。また、ステレン-ブタジエン共重合体、トランスポリイソブレンは、形状回復温度が約60～90℃と比較的の高いためこれらも用途が限定されている。

一方、高分子熱可塑性ウレタンエラストマー（以下「TPU」と略す。）のガラス転移点（以下「Tg」と略す。）は形状回復温度に相当するため、Tg付近、又はTg以上で容易に変形させることができ、それをTg以下に冷却すると形状が固定され、更に、このエラストマーをTg以上に加熱するとはじめに成形加工した形に復元するという形状回復特性を有する。

その他、熱硬化性ウレタンエラストマーも形状回復特性を有することが知られている。

の温度に対する物性変化が大きい等の欠点を有している。

このように従来において、TPUであって、-30～+80℃にTgを有し、そのTg前後の形状回復特性を利用した製品は知られていない。

本発明は上記従来の問題点を解決し、形状回復特性を有する高分子ウレタンエラストマーであって、射出成形可能な熱可塑性を有し、Tg前後の物性変化が大きく、形状回復特性を発現する温度幅が小さく、また、Tg以上の高温域で物性が安定しており、しかもTgを約-30～+80℃の使用温度域に設定可能な高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法及び高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段及び作用】

請求項(1)の高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法は、ポリオール成分として官能基数2～3、分子量300～1200のポリアル

【発明が解決しようとする課題】

TPUは、その耐摩耗性を利用して履物に、機械的物性や耐薬品性を利用して各種工業材料、スポーツ、レジャー用品、医療用品、チューブ、ホース、ベルト等に使用されているが、TPUのTgは約-30℃以下の低温域であり、Tg前後で形状回復特性を利用するTPUの使用方法は従来全く知られていない。しかも、従来のTPUはTg前後の物性変化も小さく、形状回復特性に劣るものである。熱硬化性ウレタンエラストマーについても同様のことが言える。

また、約80℃以上にTgを有する熱硬化ウレタンは建材、断熱材等に広く使用されてはいるが、Tg前後で形状回復特性を利用した製品は提供されていない。

近年、形状回復特性を有するポリウレタンも開発されつつあるが、いずれも加硫を必要とし熱可塑性材料の報告はなされていない。しかも、いずれもTg前後の物性変化が小さく、形状回復特性を発現する温度の幅が広く、Tg以上の高温域で

キレンオキシド付加物50～98.5重量%、及び分子量62～400のジオール0.5～50重量%を用い、イソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びこれらの変性物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いて、NCO/OH当量比0.9～1.3で、プレポリマー法にて反応させることによりウレタンエラストマーを製造するにあたり、まずイソシアネート成分に前記ポリアルキレンオキシド付加物の少なくとも70重量%を反応させ、次いで得られたポリオール変性イソシアネートに、残余のポリアルキレンオキシド付加物と前記ジオールを反応させることにより、ガラス転移点を-30～+80℃の間に有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマーを得ることを特徴とする。

請求項(2)の高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体は、上記請求項(1)の方法で得られた、形状回復特性を有する高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体である。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるイソシアネート成分としては、ジフェニルメタンジイソシアネート（以下「MDI」と略す。）、トリレンジイソシアネート（以下「TDI」と略す。）、又はこれらの変性物、例えばカルボジイミド、グレタン、アロファネート、ピュレット、イソシアタレート変性物等が挙げられ、これらは1種を単独で、或いは必要に応じて2種以上を混合して使用される。

本発明に該当しない、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のジイソシアネート或いはこれらのジイソシアネートの変性物では、得られるウレタンエラストマーのTgが低すぎる等、使用に際し問題があるため、本発明に適当ではない。

本発明に使用されるポリオール成分のうち、ポリアルキレンオキシド付加物としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノール-A、ビス(2-ヒドロキシエチル)

シングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブロバンジオール、1,4-又は1,3-又は1,2-ブタンジオール、ビスフェノール-A、ビス(2-ヒドロキシエチル)ハイドロキノン等の、1分子中に水酸基を2個有する化合物、又はこれら化合物にPO及び/又はEOを開環重合して得られるもので、分子量62~400のジオールが挙げられる。

上記ポリオール成分は、それぞれ1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

本発明において、ポリオール成分の前記ポリアルキレンオキシド付加物と上記ジオールとの使用割合は、ポリアルキレンオキシド付加物50~99.5重量%に対し、ジオール0.5~50重量%とする。

ポリアルキレンオキシド付加物が99.5重量%を超えると、ジオールが0.5重量%未満ではTgが低くなりすぎ、またTg前後の物性変化が小さく、ポリアルキレンオキシド付加物が50重

ハイドロキノン、グリセリン、トリメチロールブロバン等の活性水素原子を2~3個有する化合物に、プロピレンオキシド（以下「PO」と略す。）及び/又はエチレンオキシド（以下「EO」と略す。）を開環重合して得られる官能基数2~3、分子量300~1200のものが挙げられる。

上記以外の官能基数2~3のポリオールとして、ポリテトラメチレングリコール、アジピン酸等の二価カルボン酸にエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等の多価アルコールを反応させて得られるポリエステルポリオール等があるが、それらのポリオールを用いて得られるウレタン変性イソシアネートは、粘度が高くハンドリングが困難であり、また最終的に得られるウレタンエラストマーはTgが低く、Tg前後の物性変化が小さい等の理由から、本発明には適当ではない。

本発明に使用されるジオールとしては、エチレ

ン%未満でジオールが50重量%を超えるとTgが高くなりすぎ、またTg前後の物性変化が小さい。

本発明においては、前記イソシアネート成分及びポリオール成分のポリウレタン原料を、NCO/OH当量比0.9~1.3、好ましくは0.95~1.2、更に好ましくは0.98~1.15で、必要に応じて有機金属系触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤等を添加して、所定量のポリアルキレンオキシド付加物を予め反応させてポリオール変性イソシアネートを得、これを更に残余のポリオールと反応させるプレポリマー法による反応により、ウレタンエラストマーを製造する。

即ち、まず、前記イソシアネート成分の所定量に、前記ポリアルキレンオキシド付加物の全使用量の70重量%以上を反応させ、ポリオール変性イソシアネートを得る。この場合、反応させるポリアルキレンオキシド付加物が全使用量の70重量%未満ではTg前後の物性変化が小さく、Tg

以上における応力残留量が大きくなり、T_g以下の形状保持性が低下する。ポリアルキレンオキシド付加物は好ましくは全使用量の85重量%以上、更に好ましくは全量を反応されるのが好適である。

次に、残余のポリアルキレンオキシド付加物と前記ジオールを混合したポリオール成分を加え反応させて高分子ウレタンエラストマーを製造する。従来の熱可塑性ウレタンエラストマーのペレット製造法に加え反応に廻し、反応混合物を離型剤を塗布した型内に注型し、70～140℃の温度で熟成反応させることにより、容易に所望形状の製品を得ることもできる。

本発明の高分子熱可塑性ウレタンエラストマーはT_g付近、又はT_g以上で容易に変形させることができ、それをT_g以下に冷却すると形状が固定され、更に、このエラストマーをT_g以上に加热するとはじめに成形加工した形に復元するという形状回復特性（形状記憶特性）を有する。また、本発明によるウレタンエラストマーは熱可塑

い、流动温度は動的粘弹性試験機を用いて測定した。

T_g前後の物性：T_g+10℃及びT_g-10℃における引張弾性率をJIS K-7113に従い測定し、その比をT_g-10℃における値をT_g+10℃における値で割ることにより求めた。

引張伸び残留量：上記引張試験において、T_g+10℃で200%引張試験した後のエラストマーの伸びの残留量を測定した。

低温形状保持特性：厚み3mm、幅10mm、長さ80mmのエラストマーをT_g以上でU字形にU字の開きが10mmとなるように曲げ、T_g-10℃で固定させてT_g-10℃で1時間放置した後のU字の開いた長さを測定することにより求めた。

製造例1

官能基数2、分子量1050のポリプロピレングリコール588g(0.58モル)とジフェニルメタンジイソシアネート255g(1.02モル)を反応させてNCO含有率4.5重量%の透明で粘稠なポリオール変性イソシアネートを得た。

性であるため、射出成形機による成形加工が可能で、極めて広範囲の分野に適用することができる。

具体的には、玩具、ギブス、異径配管のジョイント、アクチュエーター等に適用することができ、更に、建材、衣料、医療、スポーツ用品、文房具、印刷、光学、電気、電子、自動車等の多方面に用途開発が続けられており、特に衣料、医療、玩具、電気、自動車等の部品への利用が注目を浴びてきている形状回復特性高分子材料として、極めて有用である。

【実施例】

以下に製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られたウレタンエラストマーの諸物性は以下の方法により測定した。

T_g及び流动温度：T_gは走査型熱量計を用

ル）を反応させてNCO含有率4.5重量%の透明で粘稠なポリオール変性イソシアネートを得た。

製造例2

官能基数2、分子量1050のポリプロピレングリコール412g(0.39モル)とジフェニルメタンジイソシアネート255g(1.02モル)を反応させてNCO含有率7.9重量%の透明で粘稠なポリオール変性イソシアネートを得た。

製造例3

官能基数2、分子量1050のポリプロピレングリコール235g(0.22モル)とジフェニルメタンジイソシアネート255g(1.02モル)を反応させてNCO含有率13.6重量%の透明で粘稠なポリオール変性イソシアネートを得た。

実施例1

製造例1で得られたポリオール変性イソシアネート843gに、ビスフェノール-AにEOを

付加させて得られた分子量360のジオールを159g(0.44モル)反応させ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、120℃で一昼夜熟成反応させてウレタンエラストマーを製造した。

得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

実施例2

製造例2で得られたポリオール変性イソシアネート667gに、残余の官能基数2、分子量1050のポリブロビレングリコール176g(0.17モル)及びビスフェノール-AにEOを付加させて得られた分子量360のジオール159g(0.44モル)を反応させ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、120℃で一昼夜熟成反応させてウレタンエラストマーを製造した。

得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

比較例1

した。

得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

なお、第1表中、PP-1050及びBA-3グリコールは、下記のものを示す。

PP-1050：官能基数2、分子量1050のポリブロビレングリコール

BA-3グリコール：ビスフェノール-AのEO付加ジオール、分子量360

第1表より、本発明の方法によれば、Tgの温度範囲が狭く、Tg前後の引張弾性率の比が大きい低温形状保持特性の優れたウレタンエラストマーであって、Tg以上の引張伸び回復率も優れており、また、流動温度は約190℃であり、熱可塑性であって、射出成形可能なウレタンエラストマーが得られることが明らかである。

製造例3で得られたポリオール変性イソシアネート490gに、残余の官能基数2、分子量1050のポリブロビレングリコール353g(0.34モル)及びビスフェノール-AにEOを付加させて得られた分子量360のジオール159g(0.44モル)を反応させ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、120℃で一昼夜熟成反応させてウレタンエラストマーを製造した。

得られたエラストマーの諸物性を第1表に示す。

比較例2

ジフェニルメタンジイソシアネート255g(1.02モル)に、官能基数2、分子量1050のポリブロビレングリコール588g(0.58モル)及びビスフェノール-AにEOを付加させて得られる分子量360のジオール

159g(0.44モル)を反応させ、テフロン系離型剤を塗布した金型に注型し、120℃で一昼夜熟成反応させてウレタンエラストマーを製造

第1表

| | | 実施例 | | 比較例 | |
|--------------------|-----------------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 反応のNCO/OH当量比 | | 1.02 | 1.02 | 1.02 | 1.02 |
| MDI | g | 255 | 255 | 255 | 255 |
| | モル | 1.02 | 1.02 | 1.02 | 1.02 |
| プレボリマーの製造 | g | 588 | 412 | 235 | 0 |
| PP-1050 | モル | 0.58 | 0.39 | 0.22 | 0 |
| | 全使用量に対する割合(重量%) | 100 | 70.1 | 40.0 | 0 |
| プレボリマーのNCO含有率(重量%) | | 4.5 | 7.9 | 13.8 | - |
| PP-1050 | g | 0 | 178 | 353 | 588 |
| | モル | 0 | 0.17 | 0.34 | 0.58 |
| BA-3グリコール | g | 159 | 159 | 159 | 159 |
| | モル | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 |
| Tg(℃) | 上 | 12 | 14 | 17 | 17 |
| | 下 | -6 | -6 | -5 | -5 |
| | 平均 | 3 | 4 | 8 | 8 |
| 流動温度(℃) | | 195 | 190 | 180 | 145 |
| 引張強度 | Tg+10℃ | 32 | 28 | 38 | 31 |
| | Tg-10℃ | 2960 | 2810 | 1720 | 1580 |
| | 比 | 92 | 100 | 48 | 51 |
| 引張伸び残留歪(%) | | 0 | 1 | 3 | 20 |
| 低温形状保持特性(mm) | | 1 | 2 | 10 | 15 |

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の高分子熱可塑性ウレタンエラストマーの製造方法によれば、形状回復特性を有する高分子ウレタンエラストマーであって、射出成形可能な熱可塑性を有し、 T_g 前後の物性変化が大きく、形状回復特性を発現する温度幅が小さく、また、 T_g 以上での高温域で物性が安定しており、しかも T_g を約-30～+80℃という、常温を含む広い温度範囲に使用温度域を設定可能な高分子熱可塑性ウレタンエラストマーを工業的に有利に製造することが可能とされる。また、本発明の高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体によれば、形状回復特性を有する高特性高分子熱可塑性ウレタンエラストマー成形体が提供される。

代理人弁理士　重野剛